



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200909533

(43)公開日：中華民國98(2009)年3月1日

(21)申請案號：097125169

(22)申請日：中華民國97(2008)年7月4日

(51)Int. Cl. : C09D11/00 (2006.01)

C09B47/00 (2006.01)

B41J2/01 (2006.01)

B41M5/00 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/07/05 日本

2007-177236

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA

日本

(72)發明人：米田孝 YONEDA, TAKASHI；藤井隆文 FUJII, TAKAFUMI；清水慎介 SHIMIZU, SHINSUKE；北山弘和 KITAYAMA, HIROKAZU

(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 65 頁

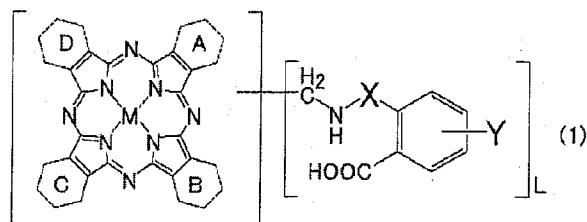
(54)名稱

四氮雜卟啉色素及含有該色素之印墨

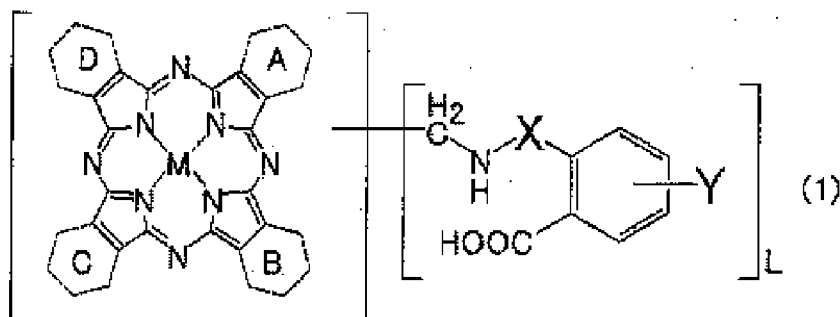
PORPHYRAZINE COLORING ELEMENT AND INK CONTAINING SUCH COLORING ELEMENT

(57)摘要

本發明是關於一種含有酞菁(phthalocyanine)系色素或其鹽之印墨組成物，該色素係以下列式(1)所表示者：



(上式中，虛線所表示的環A至D，為各自獨立之苯環或吡啶環，M表示氫原子等，X表示羰基等，Y表示氫原子；硝基；氫氧基；磺酸基；羧基；胺基；亦可以有取代基之烷氧基、烷硫基、烷磺醯基；亦可以有取代基之芳氧基、芳硫基、芳基磺醯基、雜芳氧基、雜芳硫基及雜芳磺醯基或胺基等；L為2至8的數字)。該印墨組成物以噴墨印表機在普通紙上印刷時，會產生極優良的耐水性之印刷物。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200909533

(43)公開日：中華民國98(2009)年3月1日

(21)申請案號：097125169

(22)申請日：中華民國97(2008)年7月4日

(51)Int. Cl. : C09D11/00 (2006.01)

C09B47/00 (2006.01)

B41J2/01 (2006.01)

B41M5/00 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/07/05 日本

2007-177236

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA

日本

(72)發明人：米田孝 YONEDA, TAKASHI；藤井隆文 FUJII, TAKAFUMI；清水慎介 SHIMIZU, SHINSUKE；北山弘和 KITAYAMA, HIROKAZU

(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 65 頁

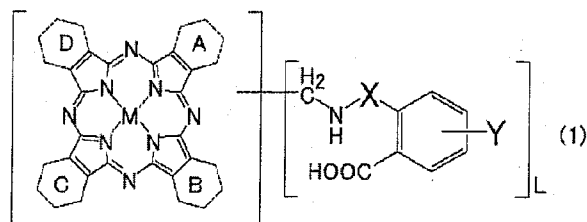
(54)名稱

四氮雜卟啉色素及含有該色素之印墨

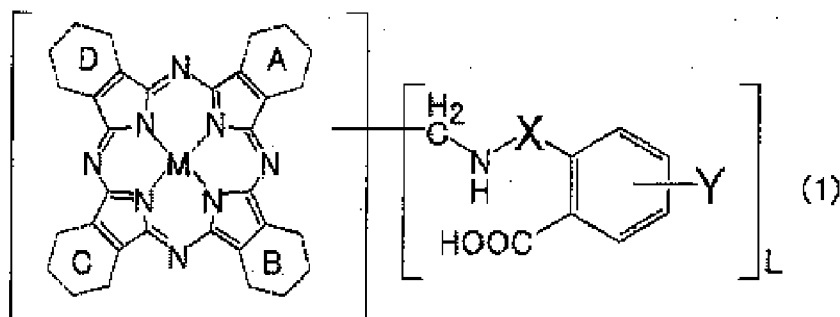
PORPHYRAZINE COLORING ELEMENT AND INK CONTAINING SUCH COLORING ELEMENT

(57)摘要

本發明是關於一種含有酞菁(phthalocyanine)系色素或其鹽之印墨組成物，該色素係以下列式(1)所表示者：



(上式中，虛線所表示的環A至D，為各自獨立之苯環或吡啶環，M表示氫原子等，X表示羰基等，Y表示氫原子；硝基；氫氧基；磺酸基；羧基；胺基；亦可以有取代基之烷氧基、烷硫基、烷磺醯基；亦可以有取代基之芳氧基、芳硫基、芳基磺醯基、雜芳氧基、雜芳硫基及雜芳磺醯基或胺基等；L為2至8的數字)。該印墨組成物以噴墨印表機在普通紙上印刷時，會產生極優良的耐水性之印刷物。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於水溶性四氮雜卟啉(Porphyrazine)色素或其鹽，含此之印墨組成物以及由此印墨著色之著色體。
[ink，稱為印墨、墨水或印水皆可，本文中稱為印墨]

【先前技術】

各種彩色記錄方法中，其代表性方法之一的藉由噴墨印表機的記錄方法，印墨之噴出方法有各種的開發，但都會產生印墨之小滴，將其附著在各種被記錄材料(紙、薄膜、布匹等)上而進行記錄的。這個方法因記錄頭與被記錄材料不會直接接觸，故不會產生聲音而靜音，又由於有容易小型化、高速化、彩色化的特長，故近年來普及迅速，預期今後也會有大的成長。以往做為鋼筆、簽字筆等的印墨及噴墨記錄用印墨，係使用將水溶性染料溶解於水性媒體的印墨，這些水性印墨為了防止筆尖及印墨噴嘴之阻塞，一般都有添加水溶性的有機溶劑。這些印墨都要求能給充分濃度的記錄畫像，不會使筆尖或噴嘴阻塞，在被記錄材料上的乾燥性良好，滲色少，保存安定性優良等。又，對於所形成的記錄畫像則被要求有耐水性、耐濕性、耐光性及耐氣體性等之堅牢度。

噴墨的噴嘴阻塞，多半是由於在噴嘴附近之印墨中的水分比其他的組成溶劑及添加劑先蒸發，成為水分少而溶劑及添加劑多的組成狀態時，色素會結晶化析出而引起的。因此，即使印墨在蒸發乾燥的場合下，結晶也不容易

析出，成為非常重要的被要求性能之一。又由於此理由而對溶劑及添加劑之高溶解性也是色素被要求之性質之一。

另一方面，電腦的彩色顯示器上的畫像或文字資訊藉由噴墨印表機以彩色記錄時，一般使用黃(Y)、品紅(M)、青(C)、黑(K)等 4 色的印墨減法混色，如此可將記錄畫像以彩色表現出來。CRT(布郎管，陰極射線管)顯示器等由紅(R)、綠(G)、藍(B)之加法混色畫像以減法混色畫像盡可能忠實地再現出來，則對於印墨所使用的各色素，尤其是對於 Y、M、C 各色期望接近於標準的色相並且是鮮明的。又，印墨在長期之保存方面是要求安定的，並如前述列印出來的畫像濃度要高，且印刷畫像之堅牢度要優良。

由於近年來噴墨技術之進步，印刷速度的提高很顯著，在辦公室環境中，其主要用途的對普通紙上文件的印刷，也與使用電子碳粉(Toner)的雷射印表機一樣，使用噴墨印表機的移動就可以。噴墨印表機有不挑選記錄紙種類，機器的價格比較低廉的優點，尤其在 SOHO(單一或家庭辦公企業)等的小至中規模辦公室環境中普及度高。如此對於普通紙的印刷用途而使用噴墨印表機時，對於印刷物要求之品質中尤其對於色相及耐水性有更加重視的傾向。為了要滿足這些性能，而有提案使用顏料印墨的方法。但是，顏料印墨並不是溶液，而是將固體之顏料分散而成的分散液，因此使用顏料印墨，就會有印墨保存安定性不良之問題，及印表機頭之噴嘴會阻塞之問題等比較容易發生。又，使用顏料印墨時，印刷畫像之耐磨性低也會成問

題的時候多。染料印墨的場合，則被認為由於顏料印墨之故而產生的問題是比較不容易產生。但是，染料印墨特別是在耐水性比顏料印墨顯著地差，對其之改良有強烈的要求。

對於在普通紙上之提高耐水性問題，早就有許多提案。有優良耐水性，在色相與耐光性等之改良的噴墨用的藍色色素，已有如專利文獻 1 所記述之 C.I. Direct Blue S6 及 C.I. Direct Blue 199 之提案。

專利文獻 2 揭示含碳黑與酞菁衍生物的顏料組成物。

專利文獻 3 揭示二甲基胺基甲基酞菁銅及其衍生物的製造方法。

[專利文獻 1]

日本特開 2001-294786 號公報

[專利文獻 2]

日本特開昭 58-167654 號公報

[專利文獻 3]

日本特開昭 62-135568 號公報

【發明內容】

[發明要解決的課題]

專利文獻 1 所記述之染料，在特定的普通紙上的耐水性雖然優良，但對多數之市面上出售的各種普通紙則不能說其耐水性都優良，其可適用的範圍狹窄。因此有要求對於更多種類的普通紙上也同樣有優異的耐水性，也有優良的耐光性及色相、色濃度的青色色素。

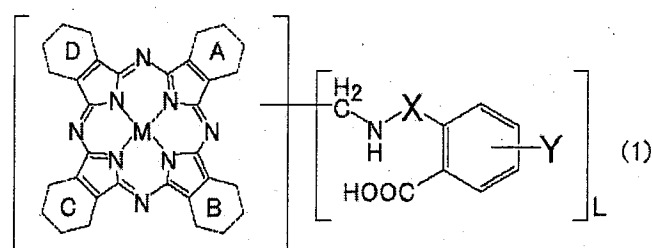
本發明是提供一種水溶性的青色色素及含有它的保存安定性良好的印墨組成物為目的。該青色色素對水或水溶性有機溶劑之溶解性高，具有適於噴墨記錄之色相及鮮明性，色濃度高，並且記錄物之耐光性、耐氣性、耐濕性及耐濕性等之堅牢性都優良。

[要解決課題之手段]

本發明者為了要解決前述課題精心檢討之結果，發現以特定之式表示的水溶性四氮雜卟啉(porphyrazine)色素及含有它的印墨組成物可以解決前述課題，而完成了本發明。

即，本發明是：

(1)含有以下列式(1)所表示的色素或其鹽的印墨組成物，



(上式中，虛線所表示的環 A 至 D，為各自獨立之苯環或吡啶環，而其中至少有 1 個以上為苯環，

M 表示氫原子、金屬原子、金屬氧化物、金屬氫氧化物或金屬鹵化物，

X 表示羰基或磺醯基，

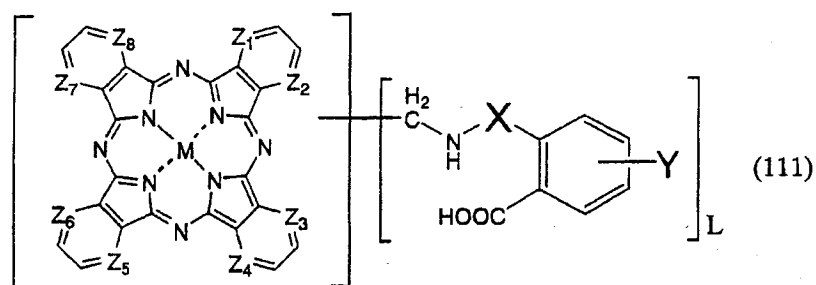
Y 表示氫原子；硝基；氫氧基；磺酸基；羧基；胺基(亦可以有由芳基、雜芳基、烷基、烷氧基、烷基磺醯基、烷

硫基、芳胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、
 烷基胺基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯
 基、胺甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、
 氰基、鹵原子所成之群組中選擇之 1 種或 2 種以上之取代
 基)；亦可以有由芳基、雜芳基、烷氧基、烷基磺醯基、烷
 硫基、芳胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、
 烷基胺基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯
 基、胺甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、
 氰基、鹵原子所成之群組中選擇之 1 種或 2 種以上之取代
 基之由烷氧基、烷硫基及烷基磺醯基所成之群組中所選擇
 之基；亦可有由烷基、烷氧基、烷基磺醯基、烷硫基、芳
 胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺
 基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯基、胺
 甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、腈基、
 鹵原子所成之群組中選擇之 1 種或 2 種以上之取代基之由
 芳氧基、芳硫基、芳基磺醯基、雜芳氧基、雜芳硫基及雜
 芳磺醯基所成之群組中選擇之基；

L 為 2 至 8 的數字)。

(2)第(1)項所述之印墨組成物，而其由式(1)所表示之
 色素及其鹽為下列式(111)所表示之色素或其鹽，

式(111)



(上式中，M表示氮原子、金屬原子、金屬氧化物、金屬氮氧化物、或金屬鹵化物，

X表示羰基或磺基，

Y表示氮原子或羰基，

L為2至8，

Z₁至Z₈為各自獨立之氮原子或碳原子，但在Z₁與Z₂、Z₃與Z₄、Z₅與Z₆、Z₇與Z₈之4個組合中，至少有1個是碳原子間相互的組合，且上述4個組合中之各組合不會二者均是氮原子)，

(3)第(1)項或第(2)項所述之含有色素或此之鹽的印墨組成物，而其M為銅原子者，

(4)第(1)項至第(3)項之任何一項所述之印墨組成物，再含有有機溶劑者，

(5)第(1)項至第(4)項之任何一項所述之印墨組成物，其為噴墨記錄用者。

(6)一種噴墨記錄方法，其特徵係：在將印墨滴對應記錄信號而噴出在被記錄材上做記錄的噴墨記錄方法中，使用第(1)項至第(5)項之任何一項所述之印墨組成物或含有其印墨組成物之印墨套件(ink set)作為印墨。

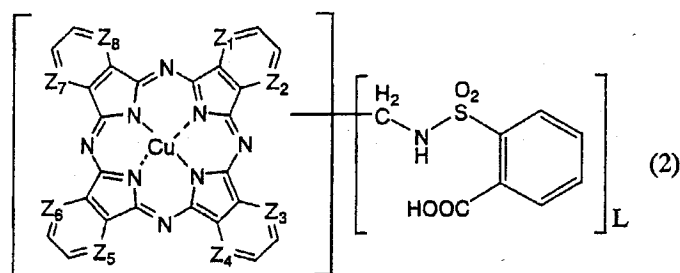
(7)第(6)項所述之噴墨記錄方法，其中，被記錄材為資訊傳達用薄片者。

(8)一種印墨容器，係含有第(1)項至第(5)項任何一項所述之印墨組成物者。

(9)一種噴墨印表機，係裝有第(8)項所述之印墨容器者。

(10)一種著色體，係由第(1)項至第(5)項任何一項所述之印墨所著色者。

(11)下列式(2)所表示的色素或其鹽，



(上式中，L 為 2 至 8，

Z₁ 至 Z₈ 為各自獨立之氮原子或碳原子，但在 Z₁ 與 Z₂、Z₃ 與 Z₄、Z₅ 與 Z₆、Z₇ 與 Z₈ 之 4 個組合中，至少有 1 個是碳原子相互間的組合，且 4 個組合中之各組合不會二者均是氮原子)，

(12)一種印墨組成物，係含有第(11)項所述之色素或其鹽者。

(13)第(11)項所述之印墨組成物，係再含有有機溶劑者。

(14)一種著色體，係由第(11)項所述之色素或其鹽、或第(12)項或第(13)項所述之印墨組成物所著色者。

[發明之效果]

本發明之上列式(1)所表示的水溶性四氮雜卟啉色素或其鹽，對水及水溶性有機溶劑之溶解性優良。在製造印墨組成物過程中，例如有對於過濾膜之過濾性良好的特徵，在噴墨記錄紙上給與非常鮮明的青色色相。又，含有此化合物的本發明之印墨組成物在長期保存後也沒有結晶之析出、物性變化、色相變化等，儲藏安定性極為良好。然後用本發明之印墨組成物做噴墨記錄時，不需挑選被記錄材(例如紙、膜等)，在各種被記錄材上，能得到理想的青色色相，可將照相品質的彩色畫像在紙上忠實地重現出來。

再者，本發明之印墨組成物，與以往的染料印墨相比，在普通紙上的耐水性提高很多。又，如照相畫質用噴墨專用紙或膜等，在表面塗覆有多孔性白色無機物的被記錄材上進行記錄，各種堅牢性，即耐水性、耐濕性、耐氣性及耐光性都良好，照相品質的記錄畫像之長期保存安定性也優良。因此，本發明之印墨組成物，不挑選記錄媒體為其特徵之一，可說是非常適合於噴墨印刷。

如上述，上述式(1)之水溶性四氮雜卟啉色素做為印墨用，尤其是做為噴墨記錄用印墨之青色色素，極為有用。

【實施方式】

詳細說明本發明如下。

本發明所用的以下的用語，除另有說明者以外，都以下面所述之意義而使用。

「芳基」一詞是屬於芳基者都包含在內，但通常是指碳素為 6 至 14 的芳基，而以 6 至 12 者為佳，以 6 至 10 者為更佳。

「雜芳基」一詞是屬於雜芳基者都包含在內，但通常指的是碳數 3 至 9 的雜芳基，並含有雜環構成原子之氮原子、氧原子、或硫原子各自獨立 1 至 2，而以碳數 3 至 8 者為佳，以碳數 4 至 5 者更佳。構成該雜芳基的環為 4 至 6 員環，以 5 至 6 員環為佳。由其 1 至 3 個，以 1 或 2 個為佳，較佳的是由 1 個所形成者，而以 6 員環為較佳。

「烷基」一詞是屬於烷基者都包含在內，但通常是指碳數 1 至 16 的烷基，而以碳數 1 至 12 為佳，碳數 1 至 6 為較佳，碳數 1 至 4 的烷基更佳，直鏈、側鏈或環狀之任一者都可以，但以直鏈或側鏈者為佳，直鏈者更佳。

「烷氧基」一詞是以「烷基氧」之意而使用，烷基則與上述者同。

適合於本發明之噴墨記錄的印墨，是以含有前述式(1)之四氮雜卟啉色素為特徵。即，發現以酞菁或氮雜酞菁(azaphthalocyanin，通常是指將稱為酞菁的化合物之 4 個苯并(苯)環中之 1 個至 3 個以含氮原子之雜 6 員環(通常是吡啶環)取代而成的化合物)做為色素母核，並導入 O-羧基取代苯并醯胺甲基或 O-羧基取代苯磺醯胺甲基(這些基在其苯環上可再有取代基)而成的色素係非常適合於噴墨用的印墨，且以該印墨記錄的畫像之耐水性極為優良，而完成本發明。

前述式(1)之虛線之環 A 至 D(以下簡稱為環 A 至 D)各自獨立表示苯環或吡啶環，而至少有 1 個以上為苯環，

M 表示氫原子、金屬原子、金屬氧化物、金屬氫氧化物或金屬鹵化物，

X 表示羰基或磺醯基，

Y 表示氫原子；硝基；氫氧基；磺酸基；羧基；胺基(亦可以具有由芳基、雜芳基、烷基、烷氧基、烷基磺醯基、烷硫基、芳胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯基、胺甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、氰基、鹵原子所成之群組中選擇之 1 種或 2 種以上之取代基)；亦可以具有由芳基、雜芳基、烷氧基、烷基磺醯基、烷硫基、芳胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯基、胺甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、氰基、鹵原子所成之群組中選擇之 1 種或 2 種以上之取代基的由烷氧基、烷硫基及烷基磺醯基所成之群組中選擇之基；亦可具有由烷基、烷氧基、烷基磺醯基、烷硫基、芳胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯基、胺甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、腈基、鹵原子所成之群組中選擇之 1 種或 2 種以上之取代基的由芳氧基、芳硫基、芳基磺醯基、雜芳氧基、雜芳硫基及雜芳磺醯基所成之群組中選擇之基；

L 為 2 至 8。

上述之環 A 至 D 中之 0 至 3 個為吡啶，其餘為苯。隨吡啶的個數增加，耐水性會提高，但對水及有機溶劑等之溶解性有降低之趨勢。因此，吡啶之個數要考慮耐水性及溶解性而適宜地調節，選擇保持良好平衡的比率即可。吡啶之個數通常以平均值在 0 至 2 之範圍為佳，而在 0 至 1.5 較佳，在 0 至 1.25 之範圍更佳，為 0 時最佳。其餘為苯環。例如吡啶環之個數比 1 大，而比 2 小時，是表示吡啶數 1 個的化合物與 2 個的化合物之混合物，而其混合物中之吡啶數之平均值在上述之範圍的意思。

環 A 至 D 之 2 個為吡啶時，可認為是 2 個吡啶環相鄰並排的化合物(例如 A 及 B)與對向位置(例如 A 及 C)相對的化合物兩者的混合物。製造法的說明及實施例中以構造式記述化合物時，要將其刻意記述是很煩瑣，變成很不容易懂，並且在本發明中並無將其刻意分別的必要性，因此除了有特別說明之外，為了方便起見，以 A 及 C 之 2 個為吡啶環，B 及 D 為苯環之化合物之構造式記述，而表示上述兩化合物(通常為兩化合物之混合物)。

前述 M 表示氫原子、金屬原子、金屬氧化物、金屬氫氧化物或金屬鹵化物。

金屬原子之具體例可舉 Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 等。

金屬氧化物可列舉 VO 、 GeO 等。

金屬氫氧化物例如有 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等。

金屬鹵化物可例舉如 SiCl_2 、 VC1 、 VC1_2 、 VOCl 、 FeCl 、 GaCl 、 ZrCl 、 AlCl 等。

其中以 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Al 、 AlOH 為佳，而 Cu 為最佳。

上述 X 表示羰基或磺醯基，由青色色素之色相之觀點而言，以磺醯基為佳。

上述 Y 為無取代基的烷氧基時，該烷氧基可以是直鏈、分枝鏈或環狀之任何一種，但以直鏈或分枝鏈者為佳，而以直鏈者更佳。碳數是在 1 至 16，而以 1 至 12 為佳，以 1 至 6 較佳，1 至 4 更佳。

Y 為環狀烷氧基時，該烷氧基與 Y 取代的苯環經縮環而形成多環式構造。此例以有 2-或 3-二氫苯并呋喃酮(2- or 3-coumaranone)型及 2-、3-或 4-二氫苯并吡喃酮型(2-、3- or 4-chromanone)的雙環[4, 3, 0]及雙環[4, 4, 0]型等的環結構為佳。

烷氧基之具體例可舉例：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基等。

上述 Y 為無取代基之烷硫基時，該烷硫基在上述「無取代基之烷氧基」的說明中，除了氧原子改變為硫原子以外，可以使用同樣的說明。即該烷硫基可以是直鏈、分枝

鏈或環狀之任一種，但以直鏈及分枝鏈者為佳，直鏈者更佳。碳數在 1 至 16，以 1 至 12 為佳，1 至 6 較佳，而 1 至 4 為更佳。具體性的基，也可舉將氧原子以硫原子取代之基。舉其一例，2-二氫苯并呋喃酮改為 1,2-二氫苯并噻吩-2-酮(1,2-dihydrothionaphthence)，又，甲氧就讀成甲硫就可以。具體而言可舉列如：甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基、十一烷硫基、十二烷硫基、十三烷硫基、十四烷硫基、十五烷硫基或十六烷硫基。

上述 Y 為無取代基的烷基磺醯基時，該烷基磺醯基之「烷基」可以是直鏈、分枝鏈或環狀，但以直鏈及分枝鏈者為佳，直鏈者更佳。碳數在 1 至 16，以 1 至 12 為佳，1 至 6 較佳，而 1 至 4 為更佳。烷基磺醯基之具體例可列舉如：甲基磺醯基、乙基磺醯基、丙基磺醯基、丁基磺醯基、戊基磺醯基、己基磺醯基、庚基磺醯基、辛基磺醯基、壬基磺醯基、癸基磺醯基、十一烷基磺醯基、十二烷基磺醯基、十三烷基磺醯基、十四烷基磺醯基、十五烷基磺醯基、十六烷基磺醯基等。

上述 Y 為無取代基之芳氧基、芳硫基及芳基磺醯基所成之群組中選擇之基時，該基之「芳基」一詞表示碳數 6 至 14，而以 6 至 12 為佳，6 至 10 為最佳的芳基。

該芳基之具體例有苯基、萘基、蒽基、三聯苯等，以苯基及萘基為佳，苯基較佳。

上述 Y 為由無取代基之雜芳氧基、雜芳硫基及雜芳磺醯基所成之群組中選擇之基時，該基之「雜芳基」一詞表示碳數 3 至 9，而以 3 至 8 為佳，4 至 5 為更佳的雜芳基，而各自獨立含有 1 至 2 個氮原子、氧原子或硫原子作為環構成原子。

雜芳基之具體例可舉吡嗪(pyrazine)、嘧啶(pyrimidine)、噻嗪(pyridazine)、吡啶(pyridine)、苯并咪唑(benzimidazole)、喹啉(quinoline)等的含有氮原子者；呋喃(furan)、苯并呋喃(benzofuran)等含有氧原子者；噻吩(thiophene)、苯并噻吩(benzothiophene)等含有硫原子者；咪唑(imidazole)、噻唑(thiazole)、噁唑(oxazole)、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并異噻唑、苯并噁唑、苯并異噁唑等之碳原子以外含有 2 種以上的環構成雜原子者。該雜芳基以單環系者為佳，單環系而含有氮原子者較佳，除此外再為 6 員環者更佳。

上述 Y 以芳氧基、芳硫基或芳基磺醯基者比雜芳氧基、雜芳硫基或雜芳磺醯基者為佳。

上述之 Y 為由有取代基之烷氧基、烷硫基及烷磺醯基所成之群組中選擇的基時，這些基中之取代基(以下稱為烷氧基等之取代基)可列舉如：芳基、雜芳基、烷氧基、烷基磺醯基、烷硫基、芳胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯基、胺甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、氰基或／及鹵原子。

上述烷氧基等中之取代基為芳基或雜芳基時，該芳基或雜芳基表示在上述「Y 為無取代基之芳氧基、芳硫基及芳基磺醯基所成之群組選擇之基」之場合，或「Y 為無取代基之雜芳氧基、雜芳硫基及雜芳基磺醯基所成之群組選擇之基」之場合下，分別與記述之「芳基」或「雜芳基」相同之意義。

又，上述烷氧基等之取代基為芳基胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基或／及二雜芳基胺基時，該取代基之「芳基」或「雜芳基」之一詞，與表示在上述之「上述烷氧基等之取代基為芳基或雜芳基的場合時」之「芳基」或「雜芳基」相同之意義。

上述烷氧基等之取代基為烷氧基、烷磺醯基、烷硫基時，與表示在上述「Y 為無取代基之烷氧基」、「Y 為無取代基之烷磺醯基」及「Y 為無取代基之烷硫基」各自分別記述之場合的各基相同之意義。

又，上述烷氧基等之取代基為烷基胺基、二烷基胺基時，這些取代基之「烷基」一詞，表示與上述「Y 為無取代基之烷磺醯基之場合」之「烷基」相同之意義。

上述烷氧基等之取代基為鹵原子時，具體例可舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，以氟原子或氯原子為佳，而以氯原子較佳。

上述之 Y 之取代基為由芳氧基、芳硫基、芳基磺醯基、雜芳氧基、雜芳硫基及雜芳基磺醯基所成之群組選擇之基時，該取代基(以下稱為芳氧基等之取代基)可舉列如：烷

基、烷氧基、烷基磺醯基、烷硫基、芳基胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯基、胺甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、氰基或／及鹵原子。

上述芳氧基等之取代基為烷氧基、烷基磺醯基、烷硫基、芳基胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基及鹵原子時，這些基之「烷基」、「芳基」及「雜芳基」等用詞，與在上述 Y 之無取代基的各基之說明，或與在 Y 之各別基之取代基之說明中，所說明者同樣的意義。

上述芳氧基等之取代基為烷基時，該烷基可以是直鏈、分枝鏈或環狀中之任一種，但以直鏈或分枝鏈者為佳，而以直鏈者更佳。碳數在 1 至 16，而以 1 至 12 為佳，以 1 至 6 較佳，1 至 4 更佳。

烷基之具體例可舉如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基等。

上述 Y 是以氫原子；硝基；羧基；由亦可以有取代基的烷氧基、烷硫基、烷基磺醯基所成之群組所選之基；由亦可以有取代的芳氧基、芳硫基、芳基磺醯基及胺基所成之群組中選擇之基；為佳，而以氫原子或羧基較佳。Y 之最佳者為氫原子。

上述 Y 具有取代基時，該取代基雖是可由上述之群組中選擇之 1 種或 2 種以上者，但取代基之數是在 1 至 4，

以 1 至 3 為較佳，1 至 2 較佳，尤其以 1 為佳。

上述 Y 具有 1 個取代基時，該取代基以磺酸基、羧基、磷酸基或羥基為佳，較佳的是磺酸基、羧基或羥基，更佳的是磺酸基或羧基。

上述 Y 具有 2 種以上的取代基時，其中之 1 種為由磺酸基、羧基、磷酸基或羥基為佳；較佳的是磺酸基、羧基或羥基；更佳的是磺酸基或羧基；所選之基。

上述之 L 為 2 至 8。隨 L 之增加，溶解性有提高之趨勢，但耐水性則有降低之趨勢，衡量溶解性與耐水性而適當調節 L 之數即可。L 通常為 2 至 8，3 至 7 較佳，4 至 6 更佳。L 在 4 至 5 時，可得適度之水溶性及良好的耐水性，為 5 至 6 時，可得適度之耐水性及良好的水溶性。最佳的是 4 至 5。

上述之 M，X，Y，Y 之取代基及 L，以列舉為佳者互相組合者為較佳，舉例為較佳者互相組合者更佳。此外，將更佳者等互相組合者也是同樣。

具體例可舉：M 為銅原子，Y 為氫原子或羧基之組合，較佳的組合可列舉 M 為銅原子，Y 為氫原子之組合。又，更佳的組合，可舉在這些 M 及 Y 的組合上，再加 L 為 3 至 7，較佳的是 4 至 6 時的組合。

又，對這些各組合，再加 X 為磺醯基時的組合，可列舉為更佳的組合。

又，對上述之各組合，再加後述之吡啶環之取代度 0 至 2，較佳的是 0 至 1.5，更佳的是 0 至 1.25，最佳的是

吡啶環之取代度 0(環 A 至 D 全為苯環)之組合，可列舉為
 更佳的組合。

又，在上述式(1)之色素中，前述式(111)所表示的色素為佳中之一。在式(111)中，M 表示氫原子、金屬原子、金屬氧化物、金屬氫氧化物或金屬鹵化物，

X 表示羰基或磺基，

Y 表示氫原子或羧基，較佳的是氫原子，

L 為 2 至 8，

Z_1 至 Z_8 為各自獨立表示氮原子或碳原子，但在 Z_1 與 Z_2 、 Z_3 與 Z_4 、 Z_5 與 Z_6 、 Z_7 與 Z_8 之 4 個組合中，至少有 1 個是碳原子相互間的組合，且其餘 3 個組合中，不含氮原子相互間之組合。即，上述 4 個組合中，各自分別表示其中之任一方為碳原子，另一方為碳原子或氮原子，另一方至少一個表示碳原子。

上述式(111)中，M、X、Y 及 L，包含佳者及佳者之組合在內，與上述式(1)相同。

Z_1 與 Z_2 、 Z_3 與 Z_4 、 Z_5 與 Z_6 、 Z_7 與 Z_8 之 4 個組合中，含有氮原子的組合數之平均值通常在 0 至 2 之範圍為佳，較佳的是 0 至 1.5，更加的是在 0 至 1.25 之範圍。不含氮原子的其餘組合，是碳原子相互間的組合。上述 4 個組合為全部碳原子相互間之組合時，青色色素之色相為最佳。

上述式(1)之色素更佳者之一為前述式(2)之色素。

式(2)中，L 為 2 至 8，以 3 至 7 為佳，較佳是 4 至 6，

Z_1 至 Z_8 表示各自獨立之氮原子或碳原子，但在 Z_1 與 Z_2 、

Z_3 與 Z_4 、 Z_5 與 Z_6 、 Z_7 與 Z_8 組合中，至少有 1 個是碳原子相互間的組合，且其餘 3 個組合中，不含氮原子相互間之組合。即，上述 4 個組合中，各自分別表示其中之任一方為碳原子，另一方為碳原子或氮原子，另一方至少一個表示碳原子。

上述式(2)中，L 與上述式(1)，又 Z_1 至 Z_8 中則與上述(111)，包含佳者等在內，分別相同即可。

具體的較佳組合為 L 在 4 至 6，上述 4 個組合中氮原子的取代比率為 0 至 2 之範圍為佳，較佳的是 0 至 1.5，更佳的是在 0 至 1.25 之範圍，最佳的是上述 4 個組合全為碳原子相互間的組合之場合。

上述式(1)之化合物可利用其分子內有的磺酸基、羧基、磷酸基等而形成鹽。式(1)之化合物的鹽，可舉式(1)之化合物與由無機金屬、銨及有機鹼所成之群組中選擇之鹼所成之鹽。

無機金屬可舉鹼金屬及鹼土族金屬。鹼金屬之例可列舉：鋰、鈉、鉀等。鹼土族金屬之例可列舉：鈣、鎂等。

有機鹼特別可舉例如有機胺類，例如：甲胺、乙胺等碳數 1 至 3 之低級烷胺類，單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺等的單、二或三(碳數 1 至 4 之低級烷醇)胺類。

式(1)之化合物的鹽可列舉鈉、鉀、鋰等的鹼金屬之鹽(鹼金屬鹽)，單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺等之鹽(單、二或三(碳數 1

至 4 的低級烷醇)胺之鎘鹽(onium salt))、及與氨之鹽(銨鹽)。

同時，有關此鹽之記載是在任何式(2)及式(111)中都相同。

本發明之以前述式(1)所表示的四氮雜卟啉色素之環 A 至 D，X 及 Y 之具體例，及 L 之數示於表 1。

下述之例是為了具體說明本發明之色素而表示代表性的化合物，本發明不受下列例之限制。又，表中之磺酸等官能基是以遊離酸的形態表示。

又，環 A 至 D 如後述有氮原子之位置異構體等存在，在色素合成之際會以異構體之混合物而得。這些異構體之單離很困難，而異構體之分析確定也是困難的。因此通常以混合物之形態直接使用，但雖是異構體的混合物，在本發明不會產生特別的問題，所以在這裏對這些異構體不加以區別，以構造式表示時，為簡便起見，如前述以一個構造式記述。

【表 1】

No.	A	B	C	D	X	Y	L
1	苯并	苯并	苯并	苯并	-SO ₂ -	-H	4 至 5
2	2, 3-吡啶	苯并	苯并	苯并	-SO ₂ -	-H	4 至 5
3	2, 3-吡啶	苯并	2, 3-吡啶	苯并	-SO ₂ -	-H	3 至 4
4	2, 3-吡啶	2, 3-吡啶	苯并	苯并	-SO ₂ -	-H	3 至 4
5	2, 3-吡啶	2, 3-吡啶	2, 3-吡啶	苯并	-SO ₂ -	-H	2 至 3
6	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-H	3 至 4
7	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-H	7 至 8
8	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-NO ₂	7 至 8
9	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-O(CH ₂) ₂ COOH	3 至 4
10	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-S(CH ₂) ₂ COOH	3 至 4
11	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-SO ₂ (CH ₂) ₂ COOH	3 至 4
12	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-S(CH ₂) ₅ CH ₃	5 至 6
13	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-SO ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	5 至 6
14	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-SPh	5 至 6
15	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-SO ₂ Ph	5 至 6
16	2, 3-吡啶	苯并	苯并	苯并	-CO-	-O(CH ₂) ₂ COOH	3 至 4
17	苯并	2, 3-吡啶	苯并	苯并	-CO-	-S(CH ₂) ₂ COOH	3 至 4
18	苯并	苯并	2, 3-吡啶	苯并	-CO-	-SO ₂ (CH ₂) ₂ COOH	3 至 4
19	苯并	苯并	苯并	2, 3-吡啶	-CO-	-SO ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	4 至 5
20	2, 3-吡啶	2, 3-吡啶	苯并	苯并	-CO-	-SO ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	3 至 4
21	苯并	2, 3-吡啶	2, 3-吡啶	苯并	-CO-	-SPh	3 至 4
22	2, 3-吡啶	苯并	苯并	苯并	-CO-	-SO ₂ Ph	3 至 4
23	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-OPh	3 至 4
24	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-NH(CH ₂) ₂ COOH	2 至 3
25	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-N(CH ₂ COOH) ₂	2 至 3
26	苯并	苯并	苯并	苯并	-CO-	-N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	2 至 3
27	苯并	苯并	苯并	苯并	-SO ₂ -	-H	5 至 6
28	苯并	苯并	苯并	苯并	-SO ₂ -	-H	3 至 4
29	苯并	2, 3-吡啶	苯并	2, 3-吡啶	-SO ₂ -	-H	4 至 5
30	2, 3-吡啶	2, 3-吡啶	苯并	苯并	-SO ₂ -	-H	4 至 5

其次，說明氮雜酞菁（通常是將稱為酞菁的化合物之 4 個苯并（苯）環中之 1 個至 3 個以含氮之雜環（通常是吡啶環）取代而成的化合物）的製造方法。

後述式(6)表示的四氮雜卟啉銅色素，例如可由在觸媒

及銅化合物之存在下，使吡啶二碳酸衍生物與酞酸衍生物反應而得。改變吡啶二碳酸衍生物與酞酸衍生物反應之莫耳比率，可調整環 A 至 D 中導入的吡啶環數與苯環數。

例如本發明之環 A 至 D 之 4 個 6 員芳香環中，1 至 3 個為吡啶環，其餘為苯環時，對應其含有比率而將吡啶二碳酸衍生物之使用比率在 0.0 至 0.75 莫耳之比率之範圍內，酞酸衍生物之使用比率在 0.25 至 1.0 莫耳範圍內，由二者之合計為 1 莫耳之比率來使用，可得目的之化合物。

例如，吡啶環為 1 個，苯環為 3 個時，使用吡啶二碳酸衍生物 0.25 莫耳，酞酸衍生物 0.75 莫耳之比率即可。

吡啶衍生物可舉在相鄰位置上各有羧基，或含有由此可衍生的反應性基(酸醯胺基、醯亞胺基、酸酐基及甲腈基等)的吡啶二碳酸衍生物(包含吡啶二碳酸)。具體而言可列舉喹啉酸、3,4-吡啶二碳酸等的二碳酸化合物，喹啉酸酐、3,4-吡啶二碳酸酐等的酸酐，吡啶-2,3-二羧醯胺等的醯胺化合物，吡啶-2,3-二碳酸單醯胺等的二碳酸單醯胺化合物，喹啉酸醯亞胺等的酸醯亞胺化合物，吡啶-2,3-二甲腈等的二甲腈化合物。尤其是吡啶-2,3-二碳酸或與此同樣的取代位置有上述之反應性基的衍生物為佳。又，酞酸衍生物可舉列如：酞酸、酞酸酐、酞醯胺、酞胺酸、酞醯亞胺、酞腈、1,3-二亞胺異二氫吲哚(1,3-diiminoisoindolin)及 2-氰基苯并甲醯胺(2-cyanobenzamide)等。

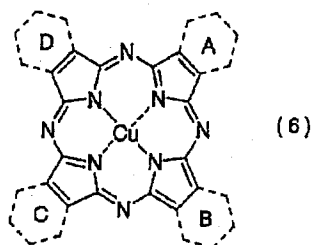
下列式(6)表示的銅四氮雜吡啶的合成方法一般有稱為腈法(nitrile method)及威勒法(Wyler method)的兩個

方法，反應條件等不同。

腈法是以吡啶-2,3-二甲腈、酞腈等的二甲腈化合物為原料而合成的方法。

相對於此，威勒法則以酞酸、喹啉酸、3,4-吡啶二碳酸等的二碳酸化合物，酞酸酐、喹啉酸酐，3,4-吡啶二碳酸酐等的酸酐化合物，酞醯胺、吡啶-2,3-二羧醯胺等的二羧醯胺化合物，酞胺酸(phthalamic acid)、吡啶-2,3-二碳酸單醯胺等的二碳酸單醯胺化合物，酞醯亞胺、喹啉酸醯亞胺等的酸醯亞胺化合物為原料。又，在威勒法有需要加尿素，尿素之使用量為相對於吡啶二碳酸衍生物與酞酸衍生物之總計 1 莫耳為 5 至 100 倍莫耳量。

式(6)



上式中，環 A 至 D 表示與式(1)中之意義相同。

反應是在溶媒之存在下進行，在腈法中溶媒的沸點要在 100°C 以上，較佳的是使用沸點在 130°C 以上的有機溶媒。該有機溶媒例可列舉如 n-戊醇、n-己醇、環己醇、2-甲基-1-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-乙基己醇、N,N-二甲基胺基乙醇、苜醇、乙二醇、丙二醇、三氯化苯、氯化萘、硝化苯、喹啉、環丁砜(sulfolane)及尿素等。

又，在威勒法中，使用溶媒之沸點要在 150°C 以上，

較佳的是在 180°C 以上之非質子性有機溶媒。例如三氯化苯、氯化萘、硝化苯、喹啉、環丁砜及尿素等。

溶媒之使用量為相對於吡啶二碳酸衍生物與酞酸衍生物之總計為 1 至 100 質量倍。

觸媒可使用下列者。

在腈法中可舉例如：喹啉、1,8-氮雜雙環[5,4,0]-7-十一烯、三丁基胺、氨、N,N-二甲基胺基乙醇等的胺類，乙醇鈉、甲醇鈉等的鹼金屬醇鹽。

又在威勒法中則列舉鉬酸銨及硼酸等。

觸媒之添加量為相對於吡啶二碳酸衍生物與酞酸衍生物之合計 1 莫耳為 0.001 至 1 倍莫耳。

銅化合物可舉例如：金屬銅、銅之鹵化物、碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、乙醯丙酮酸鹽(acetyl acetonate)、配位化合物等。例如列舉氯化銅、溴化銅、醋酸銅、乙醯丙酮酸銅等。

想要合成有銅以外之核心金屬的四氮雜吡啶時，可使用相對應之金屬鹽，或在合成四氮雜吡啶環之後，使用常法做核心金屬的交換反應。

銅化合物之使用量為相對於含氮雜芳香二碳酸衍生物與酞酸衍生物之總計 1 莫耳為 0.15 至 0.35 倍莫耳。

腈法中之反應溫度通常是在 100 至 200°C ，以在 130 至 170°C 為佳。

另一方面，在威勒法中之反應溫度在 150 至 300°C ，以在 170 至 220°C 為佳。

反應時間會因反應條件而改變，但通常是在 1 至 40 小時。反應終了後，將目的物過濾分離、洗淨及乾燥，而得四氮雜卟啉銅。

前述式(6)之環 A 至 D 中，2 個為吡啶環，其餘 2 個為苯環的化合物，即以二苯并雙(2,3-吡啶基)四氮雜卟啉銅為例，更詳細地說明合成方法。

例如，在環丁砒溶媒中，將喹啉酸(0.5 莫耳)、酞酸酐(0.5 莫耳)、氯化銅(II)(0.25 莫耳)、磷鉬酸銨(0.004 莫耳)及尿素(6 莫耳)，在 200°C 下反應 5 小時，可得前述式(6)中環 A 至 D 中 2 個為吡啶環，餘 2 個為苯環之二苯并雙(2,3-吡啶基)四氮雜卟啉銅。由喹啉酸、酞酸酐、金屬化合物、溶媒及觸媒等之種類及使用量而反應性有不同，並不限定於上述。

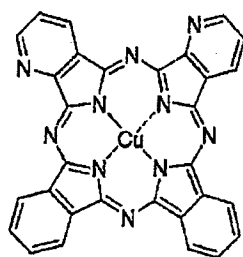
又，以上述合成法合成的場合，主成分為二苯并雙(2,3-吡啶基)四氮雜卟啉銅，並會生成吡啶環之位置與吡啶環氮原子位置不同的 5 種異構物{下列式(7-A)至(7-E)}。同時會副生前述式(6)之環 A 至 D 中 1 個為吡啶環，餘 3 個為苯環所表示的三苯并(2,3-吡啶基)四氮雜卟啉銅(後列式(8))，與前述式(6)中之環 A 至 D 中 3 個為吡啶環，餘 1 個為苯環所表示的苯并三(2,3-吡啶基)四氮雜卟啉銅，這些化合物也再有吡啶環氮原子之位置異構物{下列式(9-A 至 9-D)}存在，成為複雜的混合物。又，雖是少量，也會生成肆(2,3-吡啶基)四氮雜卟啉銅及酞菁銅(四苯并四氮雜卟啉銅)。通常，要由這些混合物只單離目的物很困難，

大多數情況下是當做平均值有 2 個吡啶環，其餘 2 個為苯環之二苯并雙(2,3-吡啶基)四氮雜卟啉銅而直接使用。

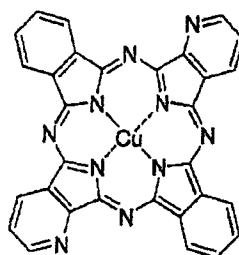
遵照前述之二苯并雙(2,3-吡啶基)四氮雜卟啉銅之合成方法，可得 1 個吡啶環、餘 3 個為苯環的化合物。在此場合時，將吡啶二碳酸衍生物與酞酸衍生物之使用比率對應目的化合物之吡啶環與苯環之比率而改變合成即可。

又，環 A 至 D 全份為苯環的化合物，可在上述合成方法中，原料化合物不要使用吡啶二碳酸衍生物，只使用酞酸衍生物而進行反應即可。

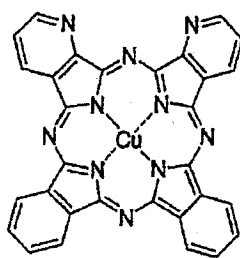
式(7-A)至(7-E)



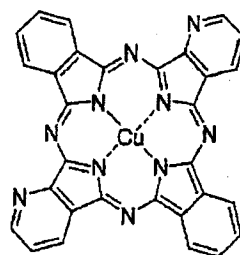
(7-A)



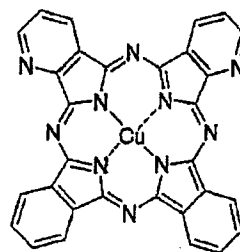
(7-D)



(7-B)

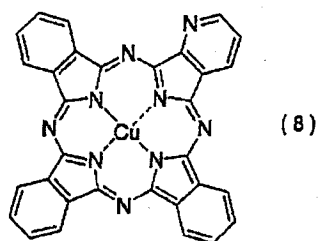


(7-E)

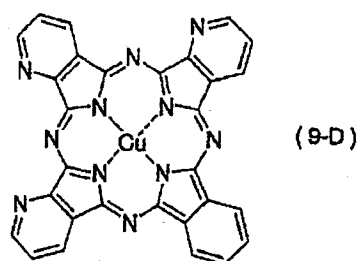
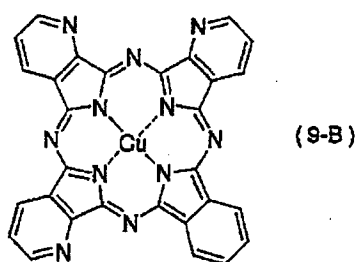
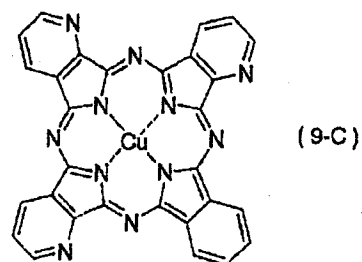
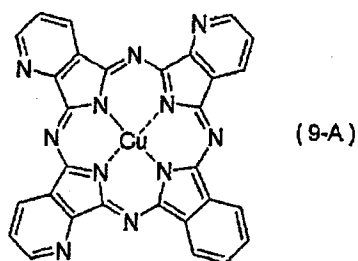


(7-C)

式(8)



式(9-A)至(9-D)

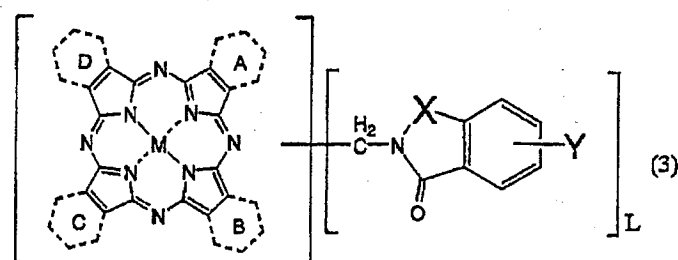


其次記述本發明之式(1)之色素的製造方法。

在以下各式中，環 A 至 D、M、X、Y、L 等之符號都與式(1)中之意義相同。

式(1)表示之色素可由下列式(3)所表示之化合物以鹼性水溶液加水分解而得。

式(3)

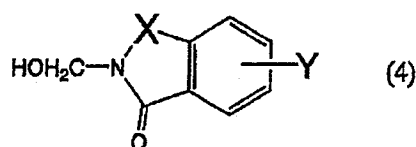


上式(3)之化合物，例如可由日本專利第 3413223 號所

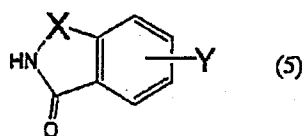
記述之方法，或遵照其法將上述式(6)所示之化合物與下列式(4)所示的化合物脫水縮合，或由式(6)所示之化合物、下列式(5)所示之化合物及三聚甲醛(paraformaldehyde)3者之脫水縮合而得。

在該縮合所用的脫水縮合劑可列舉：硫酸、發煙硫酸、聚磷酸、醋酸酐、五氧化二磷等，但並不限定於這些。又可以配合使用上述脫水縮合劑之1種或2種以上。

式(4)



式(5)



要使上述之3者脫水縮合，通常使用作為縮合劑之硫酸、發煙硫酸、聚磷酸等。又，使用硫酸、發煙硫酸時，在上述式(3)所示之化合物中存在之1個以上之苯環上，也可導入磺酸基。

通常，脫水縮合劑兼做溶媒使用，所使用之量以重量比為上述式(6)所示化合物之5至20倍量，以8至15倍量為佳。反應溫度、反應時間等之反應條件，會隨酞醯亞胺甲基之導入數及脫水縮合劑之種類等而不同。

反應溫度通常在50至160℃，反應時間通常為1至20小時。

式(4)所表示之化合物之使用量，會隨要導入之酞醯亞胺甲基之數而不同，通常對應期待導入之數而改變即可。例如相對於上述式(6)之化合物為 1 至 8 倍莫耳，以 2 至 8 倍莫耳為佳。亦可以使用式(5)所表示之化合物及三聚甲醛來代替式(4)所表示之化合物，在此場合，式(5)所表示之化合物之量，與式(4)所表示之化合物同量即可。使用三聚甲醛之量通常為式(5)所表示之化合物的 1 至 2 倍莫耳量。

又，式(4)所表示之化合物，也可由式(5)所表示的化合物與甲醛水溶液反應而另行合成。

由所得式(3)所表示之化合物之加水分解，可得本發明之上述式(1)所表示之色素。該加水分解所使用的鹼可列舉鹼金屬之氫氧化物，例如可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等，但使用的鹼並不限定於這些。

加水分解反應是在加入上述鹼而得的鹼性水溶液中進行。該鹼性水溶液之鹼濃度為 0.5 至 10 質量%，其使用量為酞醯亞胺甲基化酞菁之 3 至 20 倍量。反應溫度通常為 10 至 90°C，較佳的是 15 至 70°C。

如此所得之本發明之色素可依酸析或鹽析而分離。酸析例如可由鹽酸、硫酸等之酸，將反應液之 pH 調整到 1 至 3，使目的化合物析出而進行。這時之溫度並無限定，通常在 20 至 80°C，較佳的是 20 至 60°C。鹽析例如可將反應液調整於酸性至鹼性，較佳的是在 pH1 至 11 之範圍，藉由加食鹽等之鹽，使目的化合物析出。鹽析之際之溫度並無特

別限定，通常為 20 至 80℃，較佳的是加熱至 40 至 70℃ 後，再加入食鹽等而鹽析。

本發明之色素，適於做天然及合成纖維材料或混合紡織品之染色、筆記用印墨及噴墨記錄用印墨組成物之製造等。

含有本發明之上述式(1)之色素的反應液，也可以直接使用於本發明之印墨組成物之製造。又，也可以由反應液單離該色素，例如由反應液之噴霧乾燥等的方法，將該色素單離之後，加工所得色素成為印墨組成物。本發明之印墨組成物，是在水性媒體中含有上述式(1)所表示之色素，通常 0.1 至 20 質量%，較佳的是 1 至 10 質量%，更佳的是 2 至 8 質量%。

本發明之印墨組成物，通常是將前述式(1)之色素溶解到水／或水與水溶性有機溶劑(與水可混合的有機溶劑)之混合溶液等的水性媒體，視需要加入印墨調製劑而得。將此印墨組成物當做噴墨印表機用之印墨而使用時，以使用含不純物之金屬陽離子之氯化物，例如氯化鈉及硫酸鹽(代表性的的是硫酸鈉)等的無機物之含有量少者為佳。此時，例如氯化鈉與硫酸鈉之總含量，在印墨中含有的色素總質量中以 1 質量%以下為佳。要製造無機不純物少的色素，可使用例如公知之逆滲透膜方法，或將本發明之色素或其鹽之乾燥品或濕餅，在甲醇等的醇及水的混合溶液中攪拌懸濁精製，將固體過濾分離，乾燥等的方法，做脫鹽處理即可。

本發明之印墨組成物，含有前述式(1)之色素與作為媒體之水，視需要，在不損害本發明之效果之範圍內，可含有水溶性有機溶劑。水溶性有機溶劑擔負染料溶解劑、乾燥防止劑(濕潤劑)、黏度調整劑、滲透促進劑、表面張力調整劑、消泡劑等之作用。其他印墨調製劑可舉例如：防腐防黴劑、pH調整劑、鉗合試藥、防銹劑、紫外線吸收劑、黏度調整劑、染料溶解劑、退色防止劑、乳化安定劑、表面張力調整劑、消泡劑、分散劑及分散安定劑等之公知的添加劑。水溶性有機溶劑之含有量，相對於印墨全體為0至60質量%，而以10至50質量%為佳，其他之印墨調製劑相對於印墨全量為0至20質量%，而以使用0至15質量%為佳。上述以外之其餘部分為水。

本發明可使用的水溶性有機溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、二級丁醇、三級丁醇等之C1至C4烷醇；N,N-二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide)或N,N-二甲基乙醯胺(N,N-dimethylacetamide)等之醯胺類；2-吡咯酮(2-pyrrolidone)、N-甲基-2-吡咯酮、羥乙基-2-吡咯酮、1,3-二甲基咪唑啉-2-酮(1,3-dimethylimidazolidine-2-one)或1,3-二甲基六氫嘧啶-2-酮(1,3-dimethylhexahydropyrimido-2-one)等的雜環酮；丙酮、甲基乙基酮、2-甲基-2-羥戊烷-4-酮(2-methyl-2-hydroxypentane-4-one)等的脂肪族酮或脂肪族酮醇；四氫呋喃(tetrahydrofuran)、二噁烷(dioxane)

等的環狀醚；乙二醇、1, 2-或 1, 3-丙二醇、1, 2-或 1, 4-丁二醇、1, 6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、或硫二甘醇(thiodiglycol)等之具有(C2 至 C6)烯單元的單、寡或聚烯二醇或硫二醇；甘油、己烷-1, 2, 6-三醇等之多元醇(三醇為佳)；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚(丁基卡必醇, butyl carbitol)、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚等的多元醇之(C1 至 C4)單烷醚； γ -丁內酯(γ -butyrolactone)或二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide)等。

上述之水溶性有機溶劑以異丙醇，甘油，單、二或三乙二醇，二丙二醇，2-吡咯酮，N-甲基-2-吡咯酮及丁基卡必醇為佳，而較佳的是異丙醇，甘油，二乙二醇，2-吡咯酮，N-甲基-2-吡咯酮及丁基卡必醇。這些水溶性有機溶劑以單獨或混合來使用。

防腐防黴劑例如可列舉：有機硫系，有機氮硫系，有機鹵系，鹵芳基磺醯系，炔丙碘(propargyl iodide)系，N-鹵烷硫系，苯并噻唑(benzothiazole)系，脲系，吡啶系，8-氧基喹啉(8-oxyquinoline)系，異噻唑啉(isothiazoline)系，二硫醇系，氧化吡啶系，硝基丙烷系，有機錫系，酚系，四級銨鹽系，三嗪(triazine)系，噻二嗪(thiadiazine)系，苯胺系，金剛烷(adamantane)系，二硫胺甲酸鹽(dithiocarbamate)系，溴化茛酮系(bromindanone)系，苄基溴乙酸酯系(benzyl

bromoacetate)及無機鹽系等之化合物。

有機鹵系化合物例如可列舉五氯酚酸鈉，氧化吡啶系化合物例如可舉 2-吡啶硫醇-1-氧化鈉，異噻唑啉系化合物例如可舉 1,2-苯并異噻唑啉-3-酮，2-正-辛基-4-異噻唑啉-3-酮，5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮，5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮氯化鎂，5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮氯化鈣，2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮氯化鈣等。

其他防腐防黴劑可舉醋酸鈉，山梨酸鈉，安息酸鈉等。其他之防腐防黴劑之具體例可舉 AVECIA 公司製商品名 proxelGXL(S)及 proxelXL-2(S)等為佳。

pH 調整劑是為了要提高印墨保存安定性之目的，只要把印墨之 pH 能控制在 6.0 至 11.0 之範圍，則可使用任意的物質。例如可列舉：二乙醇胺、三乙醇胺等之烷醇胺，氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等的鹼金屬氫氧化物，氫氧化銨，或碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等的鹼金屬之碳酸鹽等。

鉗合試藥可舉例如乙二胺四乙酸鈉(sodium ethylene diamine tetraacetate)、硝化三乙酸鈉(sodium nitrilotriacetate)、羥乙基乙二胺三乙酸鈉(hydroxyethyl ethylenediamine triacetate)、二乙三胺五乙酸鈉(sodium diethylene triamine pentaacetate)、尿嘧啶二乙酸鈉(sodium uracil diacetate)等。

防銹劑可舉例如酸性亞硫酸鹽、硫代硫酸鈉、硫乙醇酸銨、二異丙基亞硝酸銨(diisopropylammonium nitrite)、四硝酸新戊四醇酯(pentaerythritol

tetranitrate)、二環己基亞硝酸銨(dicyclohexylammonium nitrite)等。

紫外線吸收劑可舉例如二苯基酮(benzophenone)系化合物，苯并三唑(benzotriazole)系化合物，桂皮酸系化合物，三嗪系化合物，二苯乙烯(stilbene)系化合物，或也可使用苯并噁唑(benzoxazole)系化合物所代表之會吸收紫外線而發螢光的化合物(所謂螢光增白劑)。

黏度調節劑，除水溶性有機溶劑之外，可舉水溶性高分子化合物，例如聚乙烯醇、纖維衍生物、聚胺、聚亞胺等。

染料溶解劑可舉例如：尿素、 ϵ -己內醯胺(ϵ -caprolactam)、碳酸乙酯(ethylene carbonate)等。以使用尿素為佳。

退色防止劑是為了提高畫像之保存性之目的而使用。退色防止劑可使用各種有機系及金屬配位體系的退色防止劑。有機退色防止劑有氫醌類、烷氧酚類、二烷氧酚類、酚類、苯胺類、胺類、茚滿(indane)類、色滿(chroman)類、烷氧苯胺類、及雜環類等，金屬配位體有鎳配位體，及鋅配位體等。

表面張力調整劑可舉界面活性劑，例如可舉陰離子界面活性劑、兩性界面活性劑、陽離子界面活性劑、及非離子界面活性劑等。

陰離子界面活性劑可舉例如：烷基硫代碳酸鹽(alkylsulfocarbonate)、 α -烯基磺酸鹽、聚環氧乙烷烷

醚乙酸鹽、N-乙醯基胺酸及其鹽、N-乙醯基甲基牛磺酸鹽、烷基硫酸鹽聚氧烷醚硫酸鹽、烷基硫酸鹽聚環氧乙烷烷醚磷酸鹽、松香酸皂，蓖麻子油硫酸酯鹽、月桂醇硫酸酯鹽、烷酚型磷酸酯，烷型磷酸酯、烷基芳基磺酸鹽，二乙基磺琥珀酸鹽，二乙基己基磺琥珀酸鹽，二辛基磺琥珀酸鹽等。

陽離子界面活性劑有 2-乙烯吡啶衍生物、聚 4-乙烯吡啶衍生物等。

兩性界面活性劑有月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼 (betaine lauryldimethylaminoacetate)，2-烷基-N-羧基甲基-N-羥乙基咪唑啉鎗甜菜鹼 (2-alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethylimidazolium betaine)，椰子油脂肪酸醯胺丙基二甲基胺基乙酸甜菜鹼 (betaine coconut oil fatty acid amide propyldimethyl aminoacetate)，聚辛基聚胺乙基甘胺酸 (polyoctyl polyaminoethyl glycine) 及其他咪唑啉衍生物等。

非離子性界面活性劑可列舉：聚環氧乙烷壬基酚醚 (polyoxyethylene nonylphenyl ether)、聚環氧乙烷辛基酚醚 (polyoxyethylene octylphenyl ether)、聚環氧乙烷十二烷基酚醚 (polyoxyethylene dodecylphenyl ether)、聚環氧乙烷油基酚醚 (polyoxyethylene oleylphenyl ether)、聚環氧乙烷月桂基醚 (polyoxyethylene lauryl ether)、聚環氧乙烷烷基醚 (polyoxyethylene alkyl ether) 等的醚系；聚環氧乙烷油酸酯 (polyoxyethylene oleic

acid ester)、聚環氧乙烷雙硬脂酸酯(polyoxyethylene distearic acid ester)、去水山梨醇月桂酸酯(sorbitan laurate)、去水山梨醇單硬脂酸酯(sorbitan monostearate)、去水山梨醇單油酸酯(sorbitan monooleate)、去水山梨醇倍半油酸酯(sorbitan sesquioleate)、聚環氧乙烷單油酸酯(polyoxyethylene monooleate)、聚環氧乙烷硬脂酸酯(polyoxyethylene stearate)等的酯系；2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇(2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol)、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇(3,6-dimethyl-4-octyne-3,6-diol)、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇(3,5-dimethyl-1-hexyne-3-ol)等的乙炔二醇(醇)系(例如日信化學公司製商品名 surfinol 104, 82, 465, Olfin STG 等)等。

消泡劑可視需要而使用高氧化油系，甘油脂肪酸酯系，氟系、矽膠系化合物。

這些印墨調製劑，可單獨或混合而使用。本發明之印墨的表面張力通常是 25 至 70 mN/m，較佳的是在 25 至 60 mN/m。本發明之印墨黏度在 30 mPa·s 以下為佳。調整到 20 mPa·s 以下較佳。

在製造本發明之印墨組成物時，添加劑等各藥劑的溶解順序並無特別限制。調製印墨所用的水，是離子交換水或蒸餾水等以不純物少的為佳。再因應需要以膜過濾器等做精密過濾而除去夾雜物也可以，要當做噴墨印表機之印墨而使用時，經過精密過濾為佳。精密過濾所用過濾膜的

孔徑通常是 $1\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ ，而以 $0.8\mu\text{m}$ 至 $0.2\mu\text{m}$ 為佳。

本發明之含色素印墨組成物可用於印染、複製、標識、筆記、製圖、蓋章、或記錄(印刷)，尤其適合於在噴墨記錄方法上之使用。本發明之印墨組成物對噴墨印表機的噴嘴附近之乾燥也不容易引起結晶之析出，噴頭之阻塞也不容易發生。並且本發明之印墨組成物用於噴墨記錄之場合時，可得對水、光、臭氧及氧化氮，以及摩擦有良好耐性的高品質青色印染物，尤其在普通紙上的耐水性極為良好。

噴墨印表機中，為了要以供給高精細的畫像為目的，在同 1 台印表機上也可裝有高濃度之印墨與低濃度印墨兩種印墨者。這種情形時，也可用本發明之色素而分別配製高濃度的印墨組成物與低濃度的印墨組成物，將其做為印墨套件而使用。或只在二種之任一方使用該色素也可以。又將本發明之色素與公知的青色色素併用也可以。又與其他之顏色，例如黑色印墨之調色用，或與黃色色素與品紅色色素混合，以調製綠色印墨及藍色(或紫色)印墨之目的可以使用本發明之色素。

本發明之著色體就是指以本發明之色素著色的物質的意思。對著色體之材質並無特別的限制，例如紙、膜等的資訊傳達用薄片、纖維及布(纖維素、尼龍、羊毛等)、皮革、彩色濾光片用基材等，只要可以著色的物體則甚麼都可以，並不限定於這些。著色法雖可舉例如浸染法、印染法、網目印刷等之印刷法、使用噴墨印表機的方法等，而以噴墨印表機之方法為佳。

資訊傳達用薄片並無限制，普通紙不用說，可使用經過表面處理者，具體而言是在紙、合成紙、膜等的基材上設有印墨接受層者等。此處所說的印墨接受層，舉例而說，是在上述基材上將陽離子系聚合物以浸泡或塗抹的方法，或將多孔質氧化矽、氧化鋁懸液或特殊陶瓷等能吸收印墨中之色素的無機微粒子，與聚乙烯醇或聚乙烯吡咯酮等之親水性聚合物一起在上述基材表面塗抹的方法等而設置。設有這種印墨接受層者，通常被稱為噴墨專用紙、噴墨專用膜、光面紙、或光面膜等。

普通紙是指沒有特別設印墨接受層的紙，在市面上有很多因用途而有各種各樣的東西出售。舉市面上出售的普通紙之一例，噴墨用者有兩面上質普通紙(Seiko-Epson 公司製)、彩色普通紙(Canon 公司製)、Multipurpose paper, All-in-one Printing Paper(Hewlett-Packard 公司製)等。此外，沒有特別限定於噴墨印刷的 PPC 用紙等也是普通紙。

本發明之印墨組成物對如上述之普通紙上的耐水性優良，此外，對光、臭氧、濕度及摩擦等之耐性也是優良。做為噴墨印刷用而在表面設有印墨接受層的噴墨專用紙、專用膜、光面紙或光面膜上的耐水性也優良，又在這些之資訊傳達用薄片上的耐光性、耐氣性、耐濕性及耐擦性等也優良。

以本發明之噴墨記錄法在被記錄材上做記錄，例如可將裝有上述之印墨組成物之容器(通常是於噴墨印表機使

用之印墨容器)固定於噴墨印表機的規定位置，以通常的方法在被記錄材上做記錄即可。本發明之噴墨記錄方法，可將本發明之印墨組成物與黃色色素、品紅色色素，並視需要而與綠色印墨、藍色(或紫色)印墨、紅色印墨及黑色印墨等一起使用。此時，各色印墨是注入到個別的容器中，而將這些容器裝置於噴墨印表機之規定位置而使用。

噴墨印表機有例如為利用機械性振動的壓電方式或利用以熱產生泡的泡沫噴射(登錄商標)方式等者。本發明之噴墨記錄方法，不論甚麼樣的方式都可以使用的。

本發明之印墨組成物，是鮮明的青色，在普通紙或噴墨專用紙或光面紙上記錄之畫像的鮮明度很高，呈適於噴墨記錄法的色相。又其記錄畫像之堅牢度，尤其是在普通紙記錄時之耐水性非常高為其特徵。

本發明之印墨組成物在儲藏中不會沉澱、分離。又本發明之印墨組成物在噴墨記錄中使用時，在噴嘴附近之印墨組成物之乾燥而引起之結晶析出非常不容易發生，噴射器(印墨頭)也不會閉塞。本發明之印墨組成物是使用連續式噴墨印表機，即使在比較長的時間間隔中將印墨再循環使用時，或依需求列印式(on demand type)的噴墨印表機做間歇性使用時也不會引起物理性質的變化。

[實施例]

以下以實施例更詳細具體說明本發明。又，本文中所用之「份」及「%」，除有特別說明外都是以質量為基準。

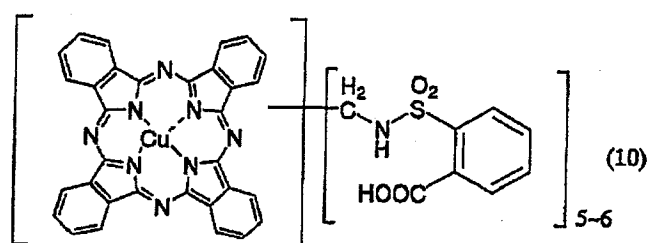
在實施例合成的上述式(1)之化合物，全份都是如上述含有異構物等的混合物。因此，除有特別說明之外，係記述主要成分之化學構造式，或其中之一個化學構造式。關於收量也包含該異構物等。

實施例 1

下列式(10)所表示之色素的合成；

(式(1)中，Y 為氫原子，X 為磺基，L 為 5 至 6，環 A 至 D 全份為苯環的色素)

式(10)



聚磷酸(116%)80.6 份中，添加酞菁銅 5.76 份，o-磺基苯并噁亞胺(o-sulfobenzimide)20.15 份及三聚甲醛 3.30 份，將液溫提高到 140℃。在 140 至 145℃下反應 8 小時，將反應液冷卻至 60℃，加水 100 份，使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 600 份洗淨，得濕餅 60.6 份。所得濕餅添加到水 280 份及氫氧化鈉 6.0 份之混合溶液中，在 20 至 25℃下反應 6 小時。過濾反應液，對所得濾液加 36 %鹽酸，調整 pH 為 1 而使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 600 份洗淨、乾燥，得上述式(10)所表示之色素為藍色粉末 15.5 份。

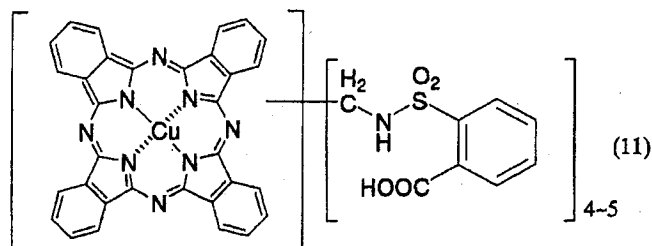
$\lambda_{\max}$: 678.0nm, 645.0nm(DMF 中)

實施例 2

下列式(11)所表示之色素的合成；

(式(1)中，Y 為氫原子，X 為磺基，L 為 4 至 5，環 A 至 D 全份為苯環的色素)

式(11)



聚磷酸(116%)80.6 份中，加酞菁銅 5.76 份，o-磺基苯并醯亞胺 16.12 份及三聚甲醛 2.64 份，將液溫提高到 140℃。在 140 至 145℃下反應 8 小時，將反應液冷卻至 60℃，加水 100 份，使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 600 份洗淨，得濕餅 55.6 份。所得濕餅加到水 280 份及氫氧化鈉 4.8 份之混合溶液中，在 20 至 25℃下反應 6 小時。過濾反應液，對所得濾液加 36%鹽酸，調整 pH 為 1 而使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 600 份洗淨、乾燥，得上述式(11)所表示之色素為藍色粉末 14.5 份。

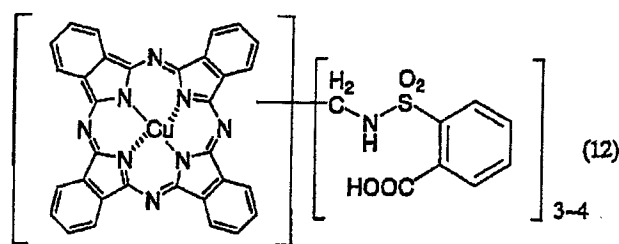
$\lambda_{\max}$: 678.0nm, 642.0nm(DMF 中)

實施例 3

下列式(12)所表示之色素的合成；

(式(1)中，Y 為氫原子，X 為磺基，L 為 3 至 4，環 A 至 D 全份為苯環的色素)

式(12)



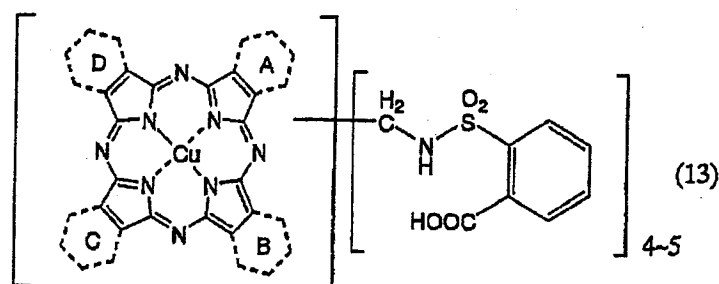
聚磷酸(116%)80.6份中，加酞菁銅 5.76 份，*o*-磺酸基苯并醯亞胺 12.09 份及三聚甲醛 1.98 份，其次將液溫提高到 140℃。在 140 至 145℃ 下反應 8 小時後，將反應液冷卻至 60℃，加水 100 份，使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 600 份洗淨，得濕餅 47.1 份。所得濕餅添加到水 280 份及氫氧化鈉 3.6 份之混合溶液中，在 20 至 25℃ 下反應 6 小時後，過濾反應液，對所得濾液加 36% 鹽酸，調整濾液之 pH 為 1 而使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 600 份洗淨、乾燥，得上述式(12)所表示之色素為藍色粉末 12.2 份。
 $\lambda_{\max}$: 675.0nm, 642.0nm(DMF 中)

實施例 4

下列式(13)所表示之色素的合成；

(式(1)中，Y 為氫原子，X 為磺醯基，L 為 4 至 5，環 A 至 D 中，1.25 為吡啶環，其餘為苯環的色素)

式(13)



(1)前述式(6)之環 A 至 D 中，1.25 為吡啶環，餘為苯

環之化合物的合成

四口燒瓶中，添加環丁砜 250 份，酞醯亞胺 20.2 份，喹啉酸 10.4 份，尿素 72.0 份，氯化銅(II)·2 水合物(純度 97.0%)8.8 份及鉬酸銨 1.0 份，將液溫升到 200°C，在該溫度下保持 5 小時。反應終了後將反應液冷卻到 65°C，加甲醇 200 份，過濾分離析出的結晶。所得結晶以甲醇 150 份，繼以溫水 200 份洗淨、乾燥，得濕餅 72.5 份。所得濕餅全量投入於 5% 鹽酸 500 份中，將液溫升到 60°C，在該溫度下保持 1 小時。過濾分離析出的結晶，以水 200 份洗淨。繼而將所得濕餅全量投入於 10% 氨水 500 份中，在 60°C 下保持液溫 1 小時。過濾分離所得析出之結晶，以水 300 份，甲醇 100 份洗淨，得濕餅 33.3 份。將所得濕餅在 80°C 下乾燥，得上式(6)之四氮雜吡啶化合物 19.6 份之藍色結晶。

(2) 聚磷酸(116%)40.3 份中，加在實施例 4-(1)中所得之四氮雜吡啶化合物 5.76 份，o-磺酸基苯并醯亞胺 16.12 份及三聚甲醛 2.64 份，將液溫提高到 140°C。在 140 至 145°C 下反應 8 小時後，將反應液冷卻至 60°C，加水 50 份，使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 150 份洗淨，得濕餅 13.9 份。所得濕餅加到水 70 份及氫氧化鈉 2.4 份之混合溶液中，在 20 至 25°C 下反應 6 小時。過濾反應液，對所得濾液加 36% 鹽酸，調整濾液之 pH 為 1 而使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 600 份洗淨、乾燥，得上述式(13)所表示之色素為藍色粉末之 6.25 份。

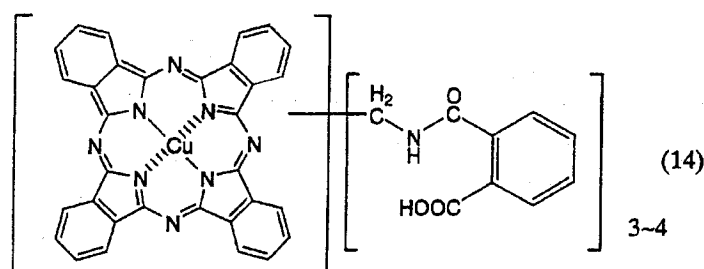
$\lambda_{\max}$: 668.0nm, 624.0nm(DMF 中)

實施例 5

下列式(14)所表示之色素的合成；

(式(1)中，Y 為氫原子，X 為羰基，L 為 3 至 4，環 A 至 D 全份為苯環的色素)

式(14)



聚磷酸(116%)40.3 份中，加酞菁銅 2.88 份，酞醯亞胺 3.22 份及三聚甲醛 1.56 份，將液溫提高到 140°C。在 140 至 145°C 下反應 8 小時，將反應液冷卻至 60°C，加水 50 份，使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 300 份洗淨，得濕餅 17.3 份。所得濕餅加到水 140 份及氫氧化鈉 2.4 份之混合溶液中，在 20 至 25°C 下反應 6 小時。過濾反應液，對所得濾液加 36% 鹽酸，調整濾液之 pH 為 1 而使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 300 份洗淨、乾燥，得上述式(14)所表示之色素為藍色粉末 6.11 份。

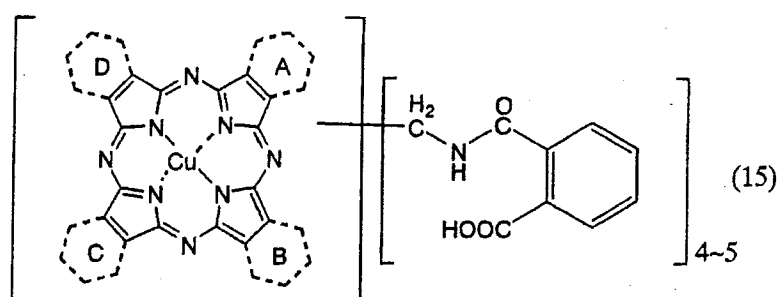
$\lambda_{\max}$: 679.0nm, 626.0nm(DMF. 中)

實施例 6

下列式(15)所表示之色素之合成；

(式(1)中，Y 為氫原子，X 為羰基，L 為 4 至 5，環 A 至 D 中，1.5 為吡啶環，餘為苯環的色素)

式(15)



(1)前述式(6)之環 A 至 D 中，1.5 為吡啶環，餘為苯環之化合物的合成

四口燒瓶中，添加環丁砜 250 份，酞醯亞胺 18.4 份，喹啉酸 12.5 份，尿素 72.0 份，氯化銅(II)·2 水合物(純度 97.0%)8.8 份，鉬酸銨 1.0 份，將液溫升到 200°C，在該溫度下保持 5 小時。反應終了後冷卻到 65°C，加入甲醇 200 份，過濾結晶。所得結晶以甲醇 150 份，繼以溫水 200 份洗淨、乾燥，得濕餅 72.2 份。所得濕餅全量投入於 5% 鹽酸 500 份中，升到 60°C，在該溫度下保持 1 小時。過濾結晶，以水 200 份洗淨。繼而將所得濕餅全量投入到 10% 氨水 500 份中，在 60°C 下保持 1 小時。過濾結晶，以水 300 份，甲醇 100 份洗淨，得濕餅 33.6 份。將所得濕餅在 80°C 下乾燥，得標題之化合物 19.8 份之藍色結晶。

$\lambda_{\max}$: 663.5nm(吡啶中)

(2)聚磷酸(116%)40.3 份中，添加實施例 6-(1)中所得之四氮雜卟啉化合物 2.89 份，N-羥甲基酞醯亞胺 3.90 份，將液溫提高到 140°C。在 140 至 145°C 下反應 8 小時，將反應液冷卻至 60°C，加水 50 份，使結晶析出。將結晶過

濾分離，以水 150 份洗淨，得濕餅 13.9 份。所得濕餅加入於水 70 份及氫氧化鈉 2.4 份之混合溶液中，在 20 至 25°C 下反應 6 小時。過濾反應液，對所得濾液加 36% 鹽酸，調整濾液之 pH 為 1 而使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 600 份洗淨、乾燥，得上述式(15)所表示之色素為藍色粉末 6.25 份。

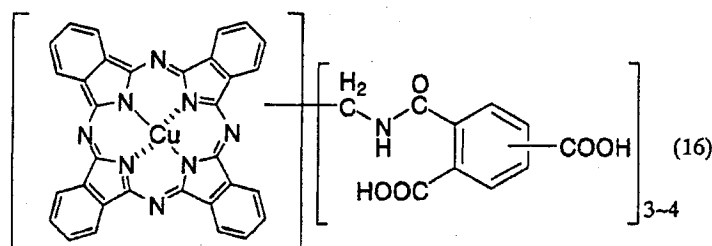
$\lambda_{\max}$: 656.0nm, 616.0nm(DMF 中)

實施例 7

下列式(16)所表示之色素的合成；

(式(1)中，Y 為羧基，X 為羰基，L 為 3 至 4，環 A 至 D 全份為苯環的色素)

式(16)



聚磷酸(116%)40.3 份中，加酞菁銅 2.88 份，偏苯三甲酸醯亞胺(trimellitic acid imide)6.30 份及三聚甲醛 0.99 份，將液溫提高到 140°C。在 140 至 145°C 下反應 8 小時，將反應液冷卻至 60°C，加水 50 份，使結晶析出。將結晶過濾分離，以水 300 份洗淨，得濕餅 33.4 份。所得濕餅加到水 280 份及氫氧化鈉 3.6 份之混合溶液中，在 20 至 25°C 下反應 6 小時。過濾反應液，對所得濾液加 36% 鹽酸，調整濾液之 pH 為 1 而使結晶析出。將結晶過濾分離，以水

300 份洗淨、乾燥，得上述式(16)所表示之色素為藍色粉末 6.3 份。

$\lambda_{\max}$: 673.0nm, 613.0nm(DMF 中)

評估例

(A) 印墨之調製

使用上述實施例 1 所得之本發明的酞菁色素，以下列表 2 所示之組成比混合而做成本發明之印墨組成物後，以 $0.45\ \mu\text{m}$ 之膜過濾器除去夾雜物，而調製本發明之印墨。又，使用離子交換水，加氨水溶液調整印墨組成物之 pH 在大約 9.5 後，加水使總量為 100 份。

又，對實施例 2 至 7 所得的本發明之色素，也與上述同樣調製印墨。

【表 2】

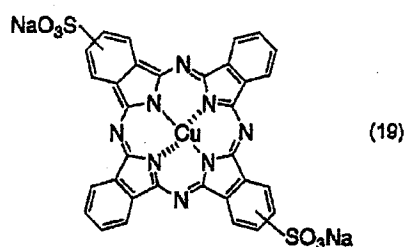
印墨組成	組成比率
實施例 1 所得的酞菁化合物	4.0 份
甘油	5.0 份
尿素	5.0 份
N-甲基-2-吡咯酮	4.0 份
異丙醇	3.0 份
丁基必卡醇	2.0 份
商品名 surfinol 104PG50(註)	0.1 份
氨水+水	76.9 份
計	100 份

(註) 乙炔二醇系非離子性界面活性劑，日信化學公司製

比較例 1

比較例 1 除了其色素成分以專利文獻 1 之色素的 No. 1 (C.I. Direct Blue 86) 代替實施例 1 所得之酞菁化合物以外，以上列表 2 同樣的組成比調製比較用之印墨組成物，而進行評估。用於比較的上述 No. 1 之色素，是在酞菁骨架上，平均有 2 個之磺酸基者，其代表性的化合物是以下列式(19)(磺酸基之位置在於第 3 位)表示。

式(19)



比較例 2

比較例 2，是將比較例 1 所用的色素以常法進行鹽交換，將上述式(19)所表示的色素之鈉鹽，調製變換為銨鹽的色素，使用此而調製與上述同樣的比較用之印墨組成物，而進行評估。

(B) 噴墨列印

使用噴墨印表機(Canon 公司製，商品名：PIXUS ip4100)，在表 3 所示之 3 種類之普通紙上進行噴墨記錄。在做噴墨記錄之際，做成對照品質之圖樣(將濃度 100% 與 0% 的 1.5mm 正方形交替組成的圖樣)，得到對照度高的青白色的印字物。又，也製成可得不同反射濃度之畫像圖樣，得到有青色濃度梯度的印字物。

要進行耐水性試驗之目視評估之際，則使用對照品質之印刷物。

耐水性試驗之色素殘留率測定，則使用濃度梯度之印字物，對試驗前之印字物之反射濃度 D 值最近於 1 之部分，進行反射濃度之測定。

又，反射濃度是使用測色系統(SectroEye，GretagMacbeth 公司製)測定。

記錄畫像之各種試驗方法及試驗結果之評估方法如下。

表 3

普通紙 1

Canon 公司製

LBP PAPER LS-500

普通紙 2

Hewlett Packard 公司製

Multipurpose Paper

普通紙 3

Hewlett Packard 公司製

All-in-One Printing Paper

(C)印刷物之 L^* ， a^* ， b^* 測定

所印出的濃度階梯印字物中，對於反射濃度最高之部分，以上述測色系統測定 L^* ， a^* ， b^* 值。對於含有實施例 1 至 6 所得之色素的各印墨組成物之結果表示於表 4，同樣分別將比較例 1 之結果示於表 5，比較例 2 之結果示於表

6。又，以目視評估各實施例及比較例之青色色相也一齊表示。

表 4

實施例 1

	L*	a*	b*	目視之色相
普通紙 1	51.2	-37.4	-44.0	高鮮明
普通紙 2	54.3	-34.6	-45.3	高鮮明
普通紙 3	54.9	-34.0	-44.5	高鮮明

實施例 2

	L*	a*	b*	目視之色相
普通紙 1	51.2	-35.3	-39.6	高鮮明
普通紙 2	55.2	-32.4	-40.6	高鮮明
普通紙 3	56.1	-32.2	-40.3	高鮮明

實施例 3

	L*	a*	b*	目視之色相
普通紙 1	51.1	-30.5	-34.8	高鮮明
普通紙 2	50.3	-31.4	-40.2	高鮮明
普通紙 3	49.9	-32.2	-41.2	高鮮明

實施例 4

	L*	a*	b*	目視之色相
普通紙 1	47.6	-22.6	-40.1	帶紅色味
普通紙 2	48.0	-23.3	-45.6	帶紅色味

普通紙 3 47.9 -23.5 -45.8 帶紅色味

實施例 5

	L*	a*	b*	目視之色相
普通紙 1	63.7	-30.0	-20.0	帶綠色味
普通紙 2	64.9	-30.3	-25.0	帶綠色味
普通紙 3	65.2	-30.2	-25.2	帶綠色味

實施例 6

	L*	a*	b*	目視之色相
普通紙 1	59.5	-18.2	-34.3	帶紅色味
普通紙 2	61.4	-16.1	-36.5	帶紅色味
普通紙 3	62.1	-15.7	-36.0	帶紅色味

實施例 7

	L*	a*	b*	目視之色相
普通紙 1	55.0	-29.2	-29.5	帶綠色味
普通紙 2	56.0	-28.5	-32.3	帶綠色味
普通紙 3	55.9	-29.1	-32.9	帶綠色味

表 5

比較例 1

	L*	a*	b*	目視之色相
普通紙 1	45.9	-35.5	-42.9	帶紅色味
普通紙 2	47.8	-31.6	-49.7	帶紅色味
普通紙 3	48.6	-31.2	-49.7	帶紅色味

表 6

比較例 2

	L*	a*	b*	目視之色相
普通紙 1	44.5	-35.6	-39.7	帶紅色味
普通紙 2	46.2	-31.3	-39.7	帶紅色味
普通紙 3	47.1	-31.0	-49.5	帶紅色味

(D)耐水性試驗 1(滴下試驗：滲色)

對於對照品質之印字物，印刷後乾燥 24 小時後，滴下 1 滴離子交換水，直接自然乾燥。乾燥後，圖樣之滲色程度，以下面的基準分 3 等級目視評估。

完全沒有滲色(無法認出滴下的位置) . . . ○

幾乎沒有滲色(可辨認滴下之位置) . . . △

滲色很明顯 x

結果示於表 7

(E)耐水性試驗 2(浸泡試驗 1：退色及著色)

對於對照品質之印字物，印刷後乾燥 24 小時後，浸泡在離子交換水中 1 小時。乾燥後將圖樣的著色部分之退色情形與白色部分之著色情形，以下列基準分 3 等級評估。

完全沒有退色或著色 ○

可見稍微的退色或著色 △

明顯可見退色或著色 x

結果示於表 8

(E)耐水性試驗 3(浸泡試驗 2：色素殘留率)

對於濃度階梯之印字物，印刷後乾燥 24 小時後，浸泡於離子交換水中 1 小時。乾燥後，以前述之測色系統測定反射濃度。測定後，以(試驗後之反射濃度／試驗前之反射濃度) $\times 100$ 計算色素殘留率，以下列基準分 3 等級評估。

色素殘留率在 90% 以上 ○

色素殘留率在 50% 以上未達 90% △

色素殘留率未達 50% ×

結果示於表 9

表 7 耐水性試驗 1(滲色)之結果

	(普通紙 1)	(普通紙 2)	(普通紙 3)
實施例 1	△	○	○
實施例 2	○	○	○
實施例 3	○	○	○
實施例 4	○	○	○
實施例 5	○	○	○
實施例 6	○	○	○
實施例 7	○	○	○
比較例 1	×	×	×
比較例 2	×	×	×

表 8 耐水性試驗 2(退色及著色)之結果

	(普通紙 1)	(普通紙 2)	(普通紙 3)
實施例 1	△	○	○
實施例 2	○	○	○
實施例 3	○	○	○
實施例 4	○	○	○
實施例 5	○	○	○
實施例 6	○	○	○
實施例 7	○	○	○
比較例 1	×	×	×
比較例 2	×	×	×

表 9 耐水性試驗 3(色素殘留率)之結果

	(普通紙 1)	(普通紙 2)	(普通紙 3)
實施例 1	△	△	△
實施例 2	○	○	○
實施例 3	○	○	○
實施例 4	○	○	○
實施例 5	○	○	○
實施例 6	○	○	○
實施例 7	○	○	○
比較例 1	×	×	△
比較例 2	×	×	△

由表 7 至 9 之結果可知，比較例 1 及 2 在耐水性試驗中明顯可辨認滲色(耐水性試驗 1)，退色或著色(耐水性試驗 2)也明顯可辨認，更在色素殘留率上，除在普通紙 3 之場合稍微良好之外，在普通紙 2 及 3 上色素殘留率都未達 50%，在所有試驗中，都表示耐水性不良。

與此相較，本發明之實施例之印墨，在耐水性試驗 1 至 3 之任何場合，在普通紙 1 至 2 之全份，都得到極為良好(只有實施例 1 之色素殘留率稍微良好)之結果，可知在普通紙上的耐水性極高。

又，由表 4 可知，本發明之上述一般式(1)所表示的色素，可由該式中之 X 及環 A 至 D 之適宜選擇，對所得色素之色相可給與變化。即，環 A 至 D 全份為苯環之場合下，X 為磺醯基時，可得高鮮明且近於標準色的青色色素，如為羰基時，可得帶綠色味之青色色素。又，在環 A 至 D 上含有吡啶環之場合(實施例 4 及 6)，X 為磺醯基或羰基之任何一方，都可得帶紅色味之青色色素。

因此，近於標準色的青色色素、帶綠色味之青色色素、帶紅色色素之青色色素等，視目的如何，由適宜改變構造，可得目的之青色色素。

由以上之結果，可知本發明之水溶性酞菁化合物適合於調製噴墨記錄用的印墨組成物，有優越的各種堅牢性，尤其是有極優良的耐水性，又因水溶解性高，有良好而鮮明之色相。由這些特徵可知本發明之酞菁化合物是做為各種記錄用印墨色素，尤其是做為噴墨印墨用之青色色素，

是非常有用的化合物。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97/25169

109 D 11/00 (2006.01)

※申請日：97.07.04

※IPC 分類：

109 B 47/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00

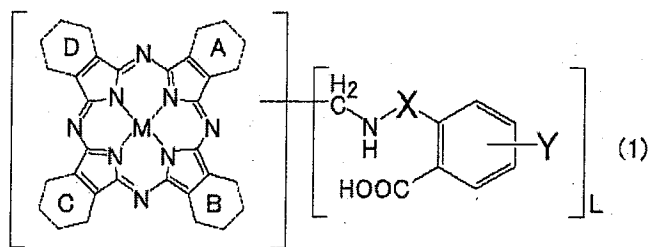
一、發明名稱：(中文/英文)

四氮雜卟啉色素及含有該色素之印墨

PORPHYRAZINE COLORING ELEMENT AND INK CONTAINING SUCH COLORING ELEMENT

二、中文發明摘要：

本發明是關於一種含有酞菁(phthalocyanine)系色素或其鹽之印墨組成物，該色素係以下列式(1)所表示者：

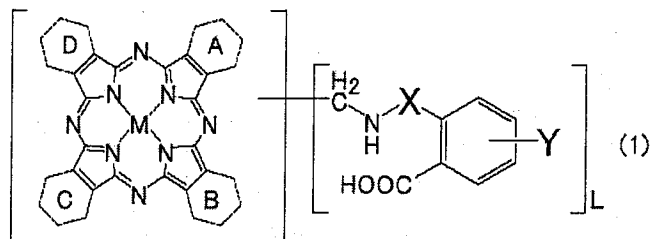


(上式中，虛線所表示的環 A 至 D，為各自獨立之苯環或吡啶環，M 表示氫原子等，X 表示羰基等，Y 表示氫原子；硝基；氫氧基；磺酸基；羧基；胺基；亦可以有取代基之烷氧基、烷硫基、烷磺醯基；亦可以有取代基之芳氧基、芳硫基、芳基磺醯基、雜芳氧基、雜芳硫基及雜芳磺醯基或胺基等；L 為 2 至 8 的數字)。

該印墨組成物以噴墨印表機在普通紙上印刷時，會產生極優良的耐水性之印刷物。

三、英文發明摘要：

This invention provides an ink composition containing a phthalocyanine group coloring element or its salt, the phthalocyanine group coloring element being represented by the following formula (1)



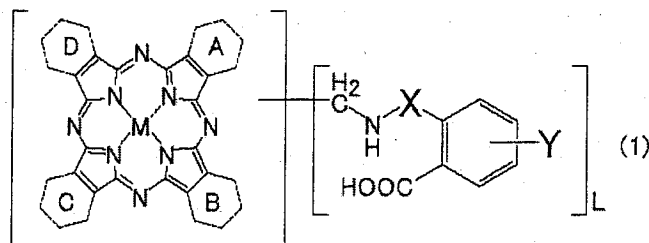
wherein rings A~D respectively and independently represent a benzene ring or a pyridine ring; M represents metal atoms, etc., X represents a carbonyl group; Y represents a hydrogen atom; a nitro group; a hydroxyl group; a sulfo group; a carboxyl group; an amino group; an alkoxy group, which may be substituted, an alkylthio group, an alkylsulfonyl group; an aryloxy group which may be substituted, an arylthio group, an arylsulfonyl group, heteroaryloxy group, a heteroarylthio group, a heterosulfonyl group or an amino group, etc. The ink composition provides a printed article having an excellent resistance to water when used in ink-jet printing on ordinary papers.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

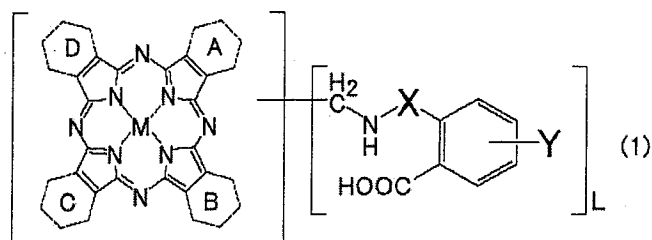
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



七、申請專利範圍：

1. 一種印墨組成物，其含有以下列式(1)所示的色素或其鹽，



(上式中，虛線所表示的環 A 至 D，為各自獨立之苯環或吡啶環，而其中至少有 1 個以上為苯環，

M 表示氫原子、金屬原子、金屬氧化物、金屬氫氧化物或金屬鹵化物，

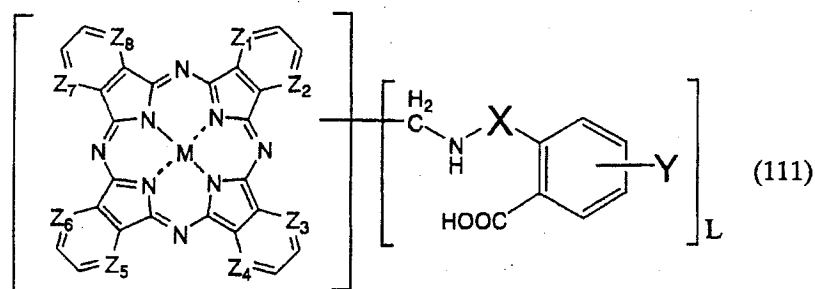
X 表示羰基或磺醯基，

Y 表示氫原子；硝基；氫氧基；磺酸基；羧基；胺基(亦可以有由芳基、雜芳基、烷基、烷氧基、烷基磺醯基、烷硫基、芳胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯基、胺甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、氰基、鹵原子所成之群組中選擇之 1 種或 2 種以上之取代基)；亦可以有由芳基、雜芳基、烷氧基、烷基磺醯基、烷硫基、芳胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、磺酸基、羧基、磷酸基、胺磺醯基、胺甲醯基、氫氧基、胺基、乙醯胺基、脲基、硝基、氰基、鹵原子所成之群組中選擇之 1 種或 2 種以上之取代基之由烷氧基、烷硫基及烷基磺醯基所成之群組中所選擇之基；亦可以有由

烷基、烷氧基、烷基磺基、烷硫基、芳胺基、二芳基胺基、雜芳基胺基、二雜芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、磺基、羧基、磷酸基、胺磺基、胺甲磺基、氫氧基、胺基、乙磺基、脲基、硝基、腈基、鹵原子所成之群組中選擇之 1 種或 2 種以上之取代基之由芳氧基、芳硫基、芳基磺基、雜芳氧基、雜芳硫基及雜芳磺基所成之群組中選擇之基；

L 為 2 至 8 的數字)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中，以式(1)所示之色素或其鹽為下列式(111)所示之色素或其鹽，



(上式中，M 表示氫原子、金屬原子、金屬氧化物、金屬氫氧化物、或金屬鹵化物，

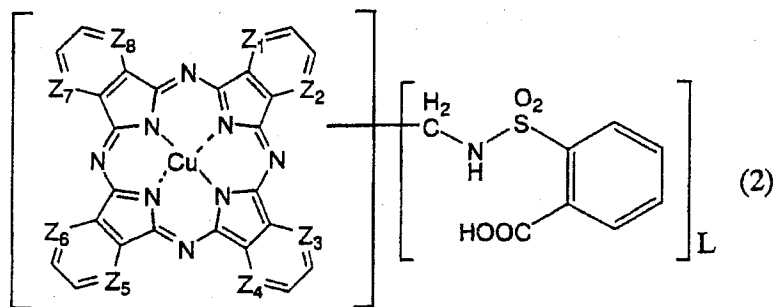
X 表示羰基或磺基，

Y 表示氫原子或羧基，

L 為 2 至 8，

Z₁ 至 Z₈ 為各自獨立，表示氮原子或碳原子，但在 Z₁ 與 Z₂、Z₃ 與 Z₄、Z₅ 與 Z₆、Z₇ 與 Z₈ 之 4 個組合中，至少有 1 個是碳原子間的組合，且上述 4 個組合中之各組合不會二者均是氮原子)。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之印墨組成物，其中，
M 為銅原子。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之印墨組成物，其係再
含有有機溶劑者，
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之印墨組成物，其為噴
墨記錄用者。
6. 一種噴墨記錄方法，其特徵係：在將印墨滴對應記錄信
號而噴出在被記錄材上進行記錄的噴墨記錄方法中，使
用申請專利範圍第 1 項或第 2 項之印墨組成物或含有其
印墨組成物之印墨套件作為印墨。
7. 如申請專利範圍第 6 項之噴墨記錄方法，其中，被記錄
材為資訊傳達用薄片者。
8. 一種印墨容器，係含有申請專利範圍第 1 項或第 2 項之
印墨組成物者。
9. 一種噴墨印表機，係裝有申請專利範圍第 8 項之印墨容
器者。
10. 一種著色體，係由申請專利範圍第 1 項或第 2 項之印墨
所著色者。
11. 一種色素或其鹽，其中，該色素係以下列式(2)所表示者：



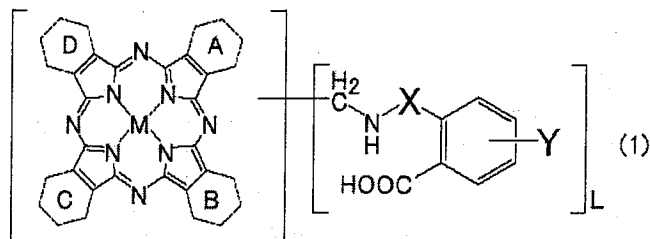
(上式中，L 為 2 至 8，

Z_1 至 Z_8 為各自獨立，表示氮原子或碳原子，但在 Z_1 與 Z_2 、 Z_3 與 Z_4 、 Z_5 與 Z_6 、 Z_7 與 Z_8 之 4 個組合中，至少有 1 個是碳原子間的組合，且 4 個組合中之各組合不會二者均是氮原子)，

12. 一種印墨組成物，係含有申請專利範圍第 11 項之色素或其鹽者。
13. 如申請專利範圍第 11 項之印墨組成物，其係再含有有機溶劑者。
14. 一種著色體，係由申請專利範圍第 11 項之色素或其鹽、或申請專利範圍第 12 項或第 13 項之印墨組成物所著色者。

三、英文發明摘要：

This invention provides an ink composition containing a phthalocyanine group coloring element or its salt, the phthalocyanine group coloring element being represented by the following formula (1)



wherein rings A~D respectively and independently represent a benzene ring or a pyridine ring; M represents metal atoms, etc., X represents a carbonyl group; Y represents a hydrogen atom; a nitro group; a hydroxyl group; a sulfo group a carboxyl group; an amino group; an alkoxy group, which may be substituted, an alkylthio group, an alkylsulfonyl group; an aryloxy group which may be substituted, an arylthio group, an arylsulfonyl group, heteroaryloxy group, a heteroarylthio group, a heterosulfonyl group or an amino group, etc. The ink composition provides a printed article having an excellent resistance to water when used in ink-jet printing on ordinary papers.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

